

4. 63-95449, Apr. 26, 1988, SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL HAVING IMPROVED **LIGHTFASTNESS** OF **DYE** IMAGE; SHUICHI SUGITA, et al., G03C 7*38; G03C 7*26

63-95449

L3: 4 of 14

63-95449

L3: 4 of 14

ABSTRACT:

PURPOSE:To improve lightfastness of magenta dye image, without generating auxiliary absorption due to a formed magenta dye by incorporating at least one of a specific magenta coupler and at least one of a specific compd. to the titled material.

CONSTITUTION:The titled material comprises at least one of the magenta coupler shown by formula I and at least one of the compd. shown by formula II. In formula I, Z is a nonmetal atomic group necessary for forming a nitrogen contg. heterocyclic ring, X is hydrogen atom or a group capable of releasing by reacting with an oxidant of a color developing agent, R is hydrogen atom or a substituent. In formula II, R.sub.1 is alkyl, cycloalkyl, alkenyl, or aryl group, etc., R.sub.2 is a group capable of substituting to a benzene ring, (m) is an integer of 0.approx.4, R.sub.3 and R.sub.4 are each hydrogen atom, or the same meaning to that of R.sub.1. Thus, the

63-95449

L3: 4 of 14

Lightfastness of the magenta dye image is improved.

⑯ 公開特許公報(A)

昭63-95449

⑮ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑰ 公開 昭和63年(1988)4月26日

G 03 C 7/38
7/26

7915-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全20頁)

⑱ 発明の名称 色素画像の光堅牢性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料

⑲ 特 願 昭61-241746

⑳ 出 願 昭61(1986)10月11日

㉑ 発 明 者 杉 田 修 一 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ㉒ 発 明 者 吉 本 真 盟 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ㉓ 発 明 者 島 田 尚 子 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ㉔ 発 明 者 金 子 豊 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ㉕ 発 明 者 仲 川 敏 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ㉖ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
 ㉗ 代 理 人 弁理士 市之瀬 宮夫

明 細 書

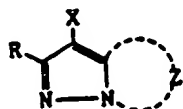
1. 発明の名称

色素画像の光堅牢性が改良されたハロゲン化
銀写真感光材料

2. 特許請求の範囲

下記一般式〔M-I〕で表わされるマゼンタカ
ブラーの少なくとも1つおよび下記一般式〔I〕
で表わされる化合物の少なくとも1つを含有する
ことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式〔M-I〕

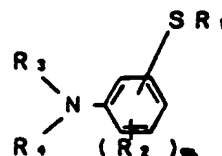


〔式中、Zは含窒素複素環を形成するに必要な
非金属原子群を表わし、該Zにより形成される環
は置換基を有してもよい。

Xは水素原子または発色現像主薬の置換体との
反応により縮合しうる基を表わす。

またRは水素原子または置換基を表わす。〕

一般式〔I〕



〔式中、R₁は、アルキル基、シクロアルキル
基、アルケニル基、アリール基、複素環基、アシル
基、有機炭化水素基、アルキルスルホニル基又は
アリールスルホニル基を表わし、R₂はベンゼ
ン環に置換可能な基を表わす。sは0~4の整数
を表わす。sが2以上のとき、R₂は同一であっ
ても、異なってもよい。R₂同士で環を形成して
もよく、R₂は-OR₁と環を形成してもよい。

R₃およびR₄はそれぞれ水素原子またはR₁
と同様な基をあらわす。ただしR₃、R₄は同時
に水素原子であることはない。〕

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は形成される色素画像が熱や光に対して
安定で、しかもステインの発生が防止されたハロ

ゲン化銀写真感光材料に関する。

〔発明の要旨〕

ハロゲン化銀写真感光材料より得られる色素画像は、長時間光に晒されても、高温、高湿下に保存されても変色しないことが望まれ、また、ハロゲン化銀写真感光材料の未見色部が光や熱で黄変（以下、Ｙーステインと称する）しないものが望まれている。

マゼンタ色素画像形成用のカプラーとしては例えばピラゾロン、ピラゾロベンズイミダゾール、ピラゾロトリアゾールまたはインダゾロン系カプラーが知られている。

しかしながら、マゼンタカプラーの場合、未見色部の熱によるＹーステイン、色素画像部の光による着色がイエローカプラーやシアンカプラーに比べて極めて大きくしばしば問題となっている。

マゼンタ色素を形成するために広く使用されているカプラーは、１，２-ピラゾロ-５-オン類である。この１，２-ピラゾロ-５-オン類のマゼンタカプラーから形成される色素は550nm 付近

の主吸収以外に、430nm 付近の副吸収を有していることが大きな問題であり、これを解決するために種々の研究がなされてきた。

例えば米国特許 2,343,703号、英国特許第 1,059,994号等に記載されている１，２-ピラゾロ-５-オン類の３位にアニリノ基を有するマゼンタカプラーは上記副吸収が小さく、特にプリント用カラー画像を得るために有用である。

しかし、上記マゼンタカプラーは、画像保存性、特に光に対する色素画像の堅牢性が著しく劣っており、未見色部のＹーステインが大きいという欠点を有している。

上記マゼンタカプラーの430nm 付近の副吸収を減少させるための別の手段として、英国特許 1,047,612号に記載されているピラゾロベンズイミダゾール類、米国特許 3,770,447号に記載のインダゾロン類、また同 3,725,067号、英国特許 1,252,416号、同 1,334,315号に記載の１H-ピラゾロ〔５，１-ｃ〕-１，２，４-トリアゾール型カプラー、特開昭 59-171956号、リサーチ・ディス

クロージャーNo.24,531に記載の１H-ピラゾロ〔１，５-ｂ〕-１，２，４-トリアゾール型カプラー、リサーチディスクロージャーNo.24,626に記載の１H-ピラゾロ〔１，５-ｃ〕-１，２，３-トリアゾール型カプラー、特開昭 59-162546号、リサーチ・ディスクロージャーNo.24,531に記載の１H-イミダゾ〔１，２-ｂ〕-ピラゾール型カプラー、特開昭 60-43659号、リサーチ・ディスクロージャーNo.24,230記載の１H-ピラゾロ〔１，５-ｂ〕ピラゾール型カプラー、特開昭 60-33552号、リサーチ・ディスクロージャーNo.24,220記載の１H-ピラゾロ〔１，５-ｄ〕テトラゾール型カプラー等のマゼンタカプラーが提案されている。これらの内、１H-ピラゾロ〔５，１-ｃ〕-１，２，４-トリアゾール型カプラー、１H-ピラゾロ〔１，５-ｂ〕-１，２，４-トリアゾール型カプラー、１H-ピラゾロ〔１，５-ｃ〕-１，２，３-トリアゾール型カプラー、１H-イミダゾ〔１，２-ｂ〕ピラゾール型カプラー、１H-ピラゾロ〔１，５-ｄ〕ピ

ラゾール型カプラーおよび１H-ピラゾロ〔１，５-ｄ〕テトラゾール型カプラーから形成される色素は、430nm 付近の副吸収が前記の３位にアニリノ基を有する１，２-ピラゾロ-５-オン類から形成される色素に比べて著しく小さく色再現上好ましく、さらに、光、熱、湿度に対する未見色部のＹーステインの発生も極めて小さく好ましい利点を有するものである。

しかしながら、これらのカプラーから形成されるアゾメチン色素の光に対する堅牢性は著しく低く、その上、前記色素は光により変色し易く、特にプリント系ハロゲン化銀カラー写真感光材料の性能を著しく損なうものである。

また、特開昭 59-125732号には、１H-ピラゾロ〔５，１-ｃ〕-１，２，４-トリアゾール型マゼンタカプラーに、フェノール系化合物、または、フェニルエーテル系化合物を併用することにより、１H-ピラゾロ〔５，１-ｃ〕-１，２，４-トリアゾール型マゼンタカプラーから得られるマゼンタ色素画像の光に対する堅牢性を改良す

る技術が提案されている。しかし上記技術においても、前記マゼンタ色素顔料の光に対する褪色を防止するには未だ十分とはいえず、しかも光に対する褪色を防止することはほとんど不可能であることが認められた。

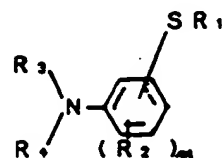
また、特開昭61-72246号には、ピラソロアゾール型マゼンタカブラーに、アミン系化合物を併用することにより、ピラソロアゾール型マゼンタカブラーより得られるマゼンタ色素顔料の光に対する褪色を防止すると同時に、光に対する褪色を防止する技術が示されている。

上記技術においては、確かにマゼンタ色素顔料の光に対する褪色を防止する効果は著しいものがあるが、光に対する褪色を防止する効果は未だ不十分であり、より一層の改良が望まれている。

【発明の目的】

本発明の第1の目的は、形成されるマゼンタ色素の耐褪色がなく、マゼンタ色素顔料の光に対する堅牢性が著しく改良されたハロゲン化感写感光材料を提供することにある。

一般式【I】



式中、R₁は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、アシル基、有機炭化水素基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表わし、R₂はベンゼン環に置換可能な基を表わす。mは0~4の整数を表わす。mが2以上のとき、R₂は同一であっても、異なってもよい。R₂同士で環を形成してもよく、R₂は-OR₁と環を形成してもよい。

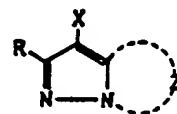
R₃およびR₄はそれぞれ水素原子またはR₁と同様な基をあらわす。ただしR₃、R₄は同時に水素原子であることはない。

本発明の第2の目的は、光、熱に対して未反応部のY-スチインの発生が防止されたハロゲン化感写感光材料を提供することにある。

【発明の構成】

本発明の上記目的は、ハロゲン化感写感光材料に下記一般式【M-I】で表わされるマゼンタカブラーの少なくとも1つおよび下記一般式【I】で表わされる化合物の少なくとも1つを含有せしめることによって達成される。

一般式【M-I】



式中、Zは含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、該Zにより形成される環は置換基を有してもよい。

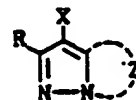
Xは水素原子または発色現像主薬の酸化体との反応により生成しうる基を表わす。

またRは水素原子または置換基を表わす。

【発明の具体的構成】

本発明に係る前記一般式【M-I】

一般式【M-I】



で表わされるマゼンタカブラーに於いて、Zは含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、該Zにより形成される環は置換基を有してもよい。

Xは水素原子又は発色現像主薬の酸化体との反応により生成しうる基を表わす。

又Rは水素原子又は置換基を表わす。

Rの表わす置換基としては特に制限はないが、代表的には、アルキル、アリール、アニリノ、アシルアミノ、スルホニルアミド、アルキルチオ、アリールチオ、アルケニル、シクロアルキル等の各基が挙げられるが、この他にハロゲン原子及びシクロアルケニル、アルキニル、ヘテロ環、スルホニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシ、

以て表わす

アリールオキシシ、ヘテロ環オキシシ、シロキシシ、アシルオキシシ、カルバモイルオキシシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、ウレイド、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、ヘテロ環チオの各基、ならびにスピロ化合物残基、有機炭化水素化合物残基等も挙げられる。

Rで置換されるアルキル基としては、炭素数1-32のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよい。

Rで置換されるアリール基としては、フェニル基が好ましい。

Rで置換されるアシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基等が挙げられる。

Rで置換されるスルホンアミド基としては、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基等が挙げられる。

Rで置換されるアルキルチオ基、アリールチオ基におけるアルキル成分、アリール成分は上記R

イル基、アリールスルファモイル基等；

アシルオキシ基としてはアルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基等；

カルバモイルオキシ基としてはアルキルカルバモイルオキシ基、アリールカルバモイルオキシ基等；

ウレイド基としてはアルキルウレイド基、アリールウレイド基等；

スルファモイルアミノ基としてはアルキルスルファモイルアミノ基、アリールスルファモイルアミノ基等；

ヘテロ環基としては5-7員のものが好ましく、具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基等；

ヘテロ環オキシ基としては5-7員のヘテロ環を有するものが好ましく、例えば3, 4, 5, 6-テトラヒドロピラニル-2-オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基等；

ヘテロ環チオ基としては、5-7員のヘテロ環チオ基が好ましく、例えば2-ピリジルチオ基、

で置換されるアルキル基、アリール基が挙げられる。

Rで置換されるアルケニル基としては、炭素数2-32のもの、シクロアルキル基としては炭素数3-12、特に5-7のものが好ましく、アルケニル基は直鎖でも分岐でもよい。

Rで置換されるシクロアルケニル基としては、炭素数3-12、特に5-7のものが好ましい。

Rで置換されるスルホニル基としてはアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等；

スルフィニル基としてはアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基等；

ホスホニル基としてはアルキルホスホニル基、アルコキシホスホニル基、アリールオキシホスホニル基、アリールホスホニル基等；

アシル基としてはアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等；

カルバモイル基としてはアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等；

スルファモイル基としてはアルキルスルファモ

2-ベンゾチアゾリルチオ基、2, 4-ジフェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ基等；

シロキシ基としてはトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、ジメチルブチルシロキシ基等；

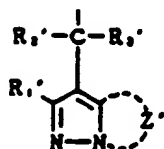
イミド基としてはコハク酸イミド基、3-ヘプタデシルコハク酸イミド基、フタルイミド基、グルタルイミド基等；

スピロ化合物残基としてはスピロ [3, 3] ヘプタン-1-イル等；

有機炭化水素化合物残基としてはビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン-1-イル、トリシクロ [3, 3, 1, 1'] デカン-1-イル、7, 7-ジメチル-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

Xの置換する発色現像主基の酸化体との反応により生成する基としては、例えばハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、フッ素原子等）及びアルコキシ、アリールオキシ、ヘテロ環オキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、アルコキシカルボ

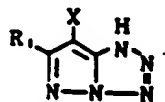
ニルオキシ、アリールオキシカルボニル、アルキ
ルオキシアルオキシ、アルコキシオキシアルオキ
シ、アルキルチオ、アリールチオ、ヘテロ環チオ、
アルキルオキシチオカルボニルチオ、アシルアミ
ノ、スルホンアミド、N原子で結合した含窒素ヘ
テロ環、アルキルオキシカルボニルアミノ、アリ
ールオキシカルボニルアミノ、カルボキシル、



(R_1' は前記 R と同様であり、 Z' は前記 Z と同
様であり、 R_2' 及び R_3' は水素原子、アリール
基、アルキル基又はヘテロ環基を要する。) 等の
各基が挙げられるが、好ましくはハロゲン原子、
特に塩素原子である。

又 Z 又は Z' により形成される含窒素複素環と
しては、ピラゾール環、イミダゾール環、トリア
ゾール環又はテトラゾール環等が挙げられ、前記
環が有してもよい置換基としては前記 R について

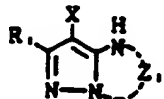
一般式 [M-III]



前記一般式 [M-I] ~ [M-III] において R_1 、
- R_2 及び X は前記 R 及び X と同様である。

又、一般式 [M-I] の中でも好ましいのは、
下記一般式 [M-IV] で表わされるものである。

一般式 [M-IV]



式中 R_1 、X 及び Z は一般式 [M-I] におけ
る R、X 及び Z と同様である。

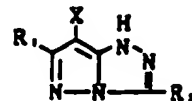
前記一般式 [M-I] ~ [M-IV] で表わされ
るマゼンタカプラーの中で特に好ましいものは一
般式 [M-I] で表わされるマゼンタカプラーで
ある。

前記複素環上の置換基 R 及び R_1 として最も好
ましいのは、下記一般式 [M-V] により表わさ
れるものである。

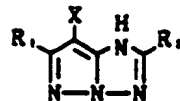
述べたものが挙げられる。

一般式 [M-I] で表わされるものは更に具体
的には例えば下記一般式 [M-II] ~ [M-VI]
により表わされる。

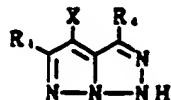
一般式 [M-II]



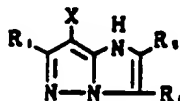
一般式 [M-III]



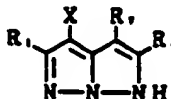
一般式 [M-IV]



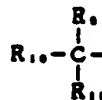
一般式 [M-V]



一般式 [M-VI]



一般式 [M-VII]



式中 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ前記 R と同様
である。

又、前記 R_1 、 R_2 及び R_3 の中の 2 つ例えば
 R_1 と R_2 は結合して飽和又は不飽和の環 (例え
ばシクロアルカン、シクロアルケン、ヘテロ環)
を形成してもよく、更に該環に R_3 が結合して有
機炭化水素化合物環基を形成してもよい。

一般式 [M-VII] の中でも好ましいのは、

(i) R_1 ~ R_3 の中の少なくとも 2 つがアルキ
ル基の場合、(ii) R_1 ~ R_3 の中の 1 つ例えば
 R_3 が水素原子であって、他の 2 つ R_1 と R_2 が
結合して炭素原子と共にシクロアルキルを形
成する場合、である。

更に (i) の中でも好ましいのは、 R_1 ~ R_3
の中の 2 つがアルキル基であって、他の 1 つが水
素原子又はアルキル基の場合である。

又、一般式 [M-I] における Z により形成さ

れる環及び一般式 [M-V] における Z, により形成される環が有してもよい置換基、並びに一般式 [M-II] - [M-IV] における R₁ - R₄ としては下記一般式 [M-X] で表わされるものが好ましい。

一般式 [M-X]



式中 R' はアルキレン基を、R'' はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表わす。

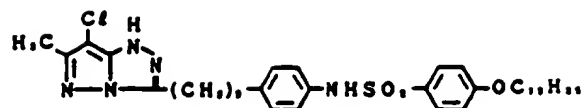
R' で表されるアルキレン基は好ましくは直鎖部分の炭素数が 2 以上、より好ましくは 3 ないし 6 であり、直鎖、分岐を問わない。

R'' で表されるシクロアルキル基としては 5 - 6 員のもの好ましい。

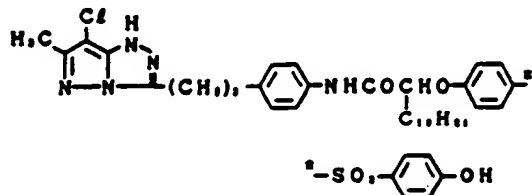
以下に本発明に係る化合物の代表的具体例を示す。

以下に示す

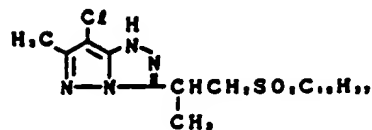
1



2



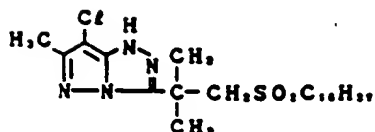
3



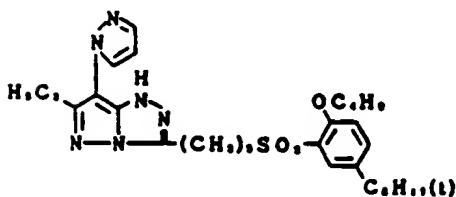
4



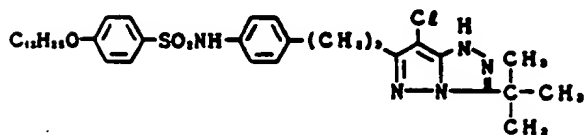
5



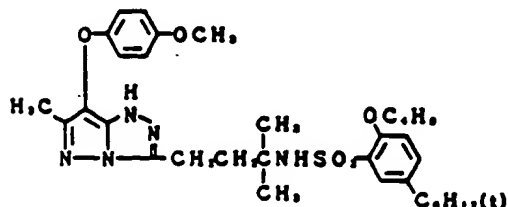
6



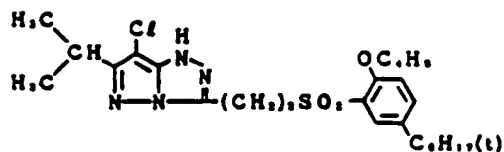
7



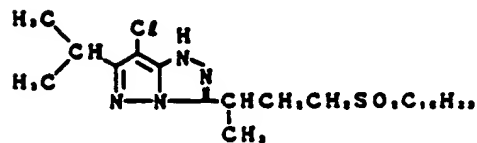
8



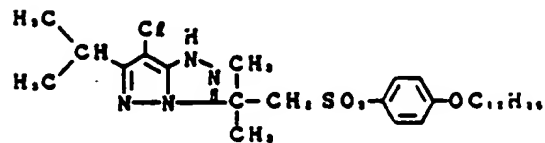
9



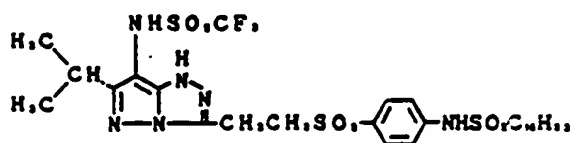
10

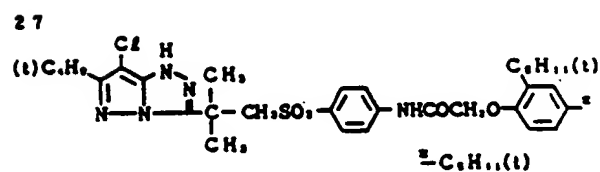
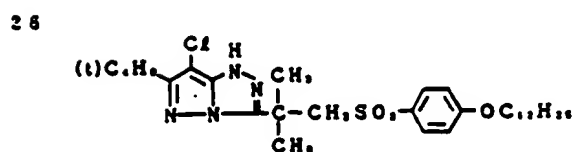
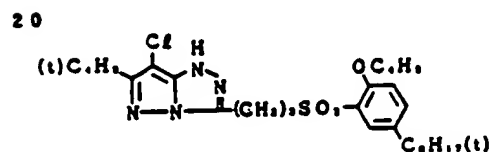
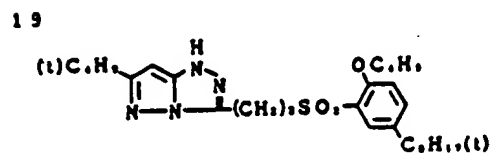
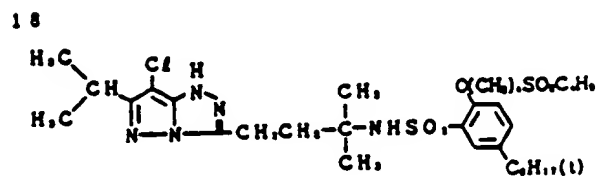
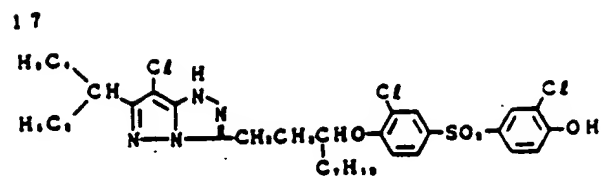
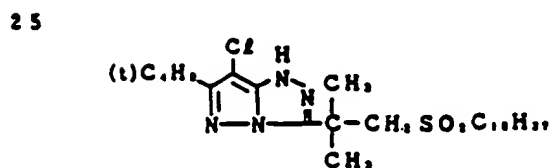
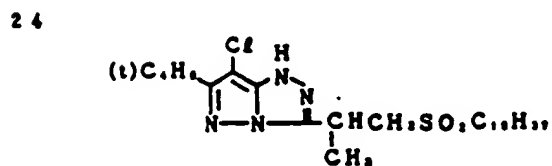
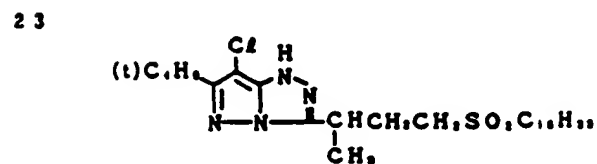
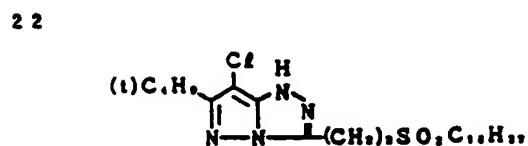
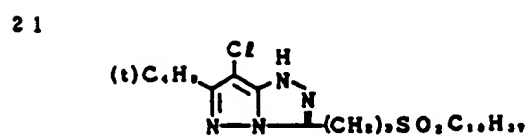
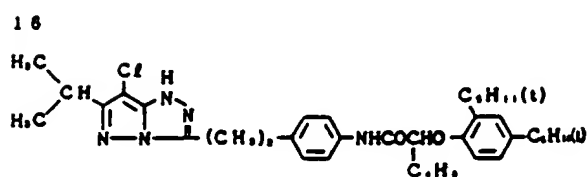
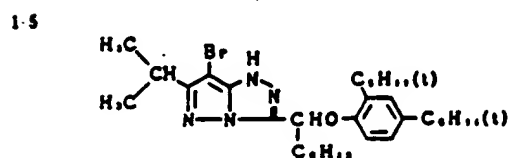
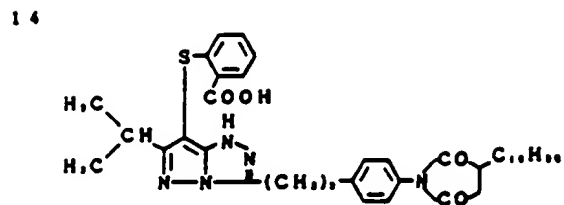
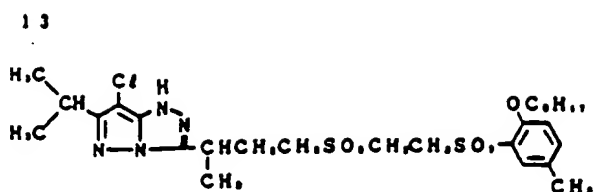


11

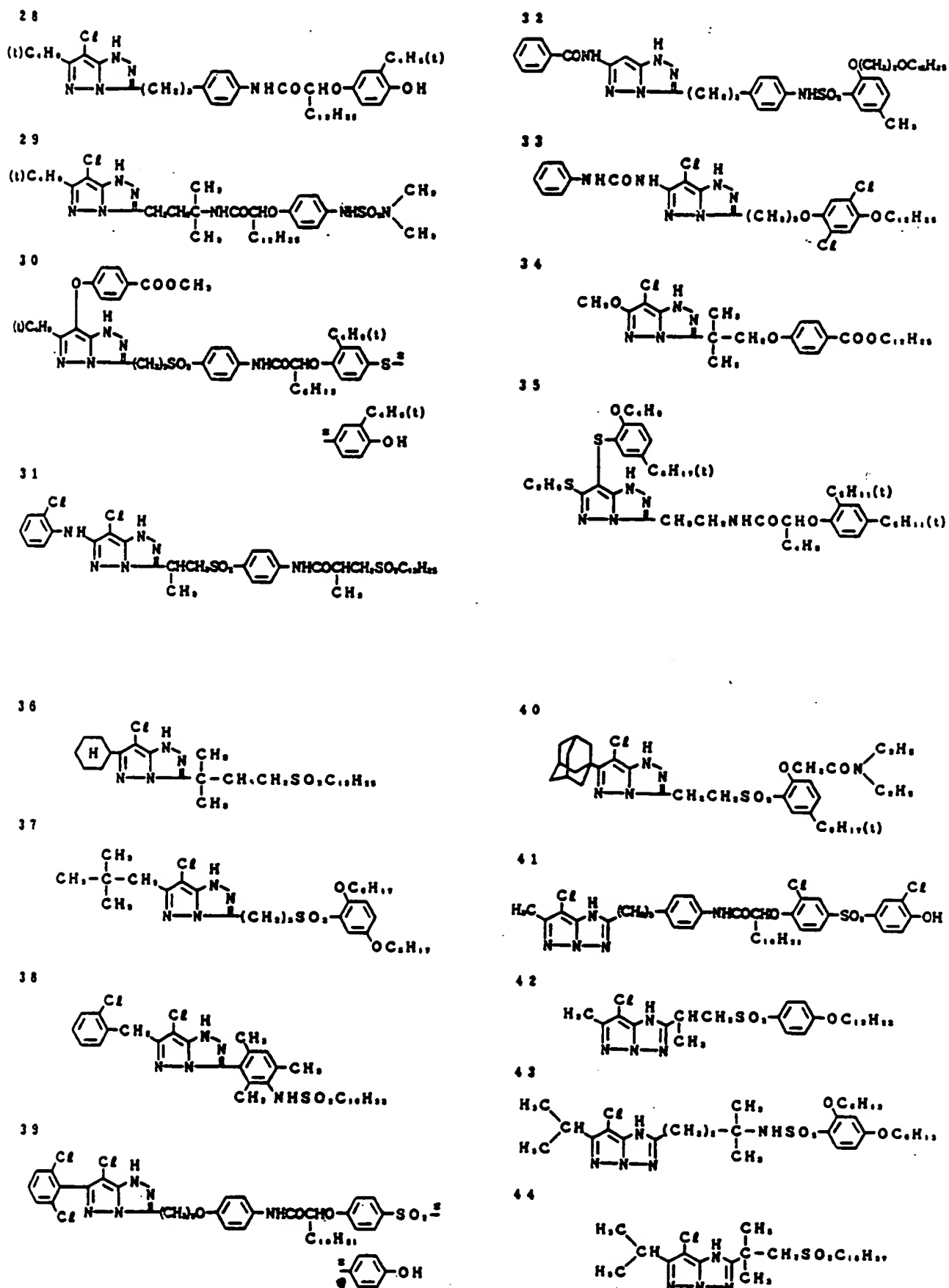


12

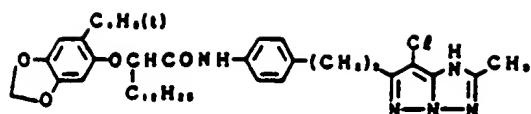




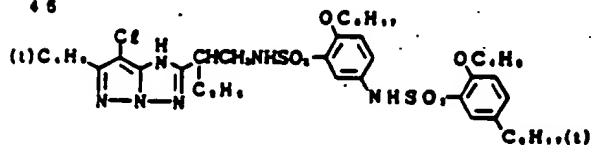
以下余白



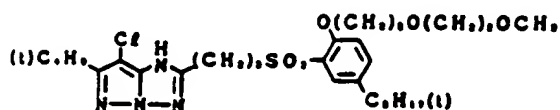
45



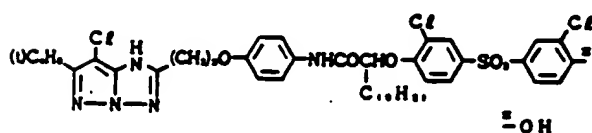
46



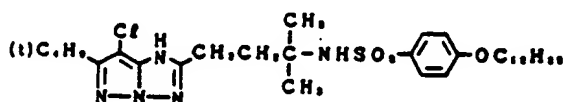
47



48



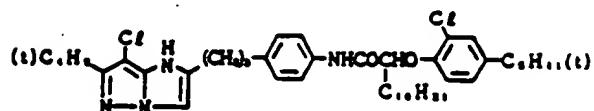
49



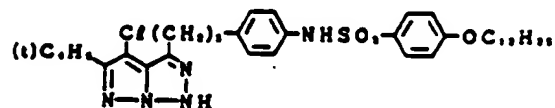
50



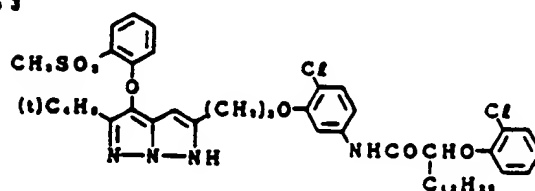
51



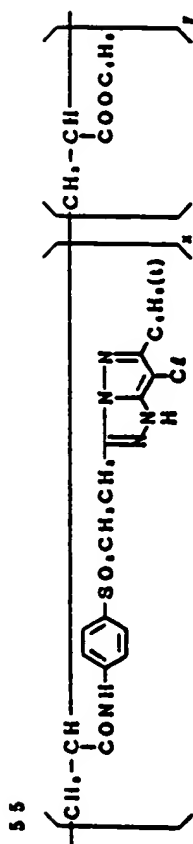
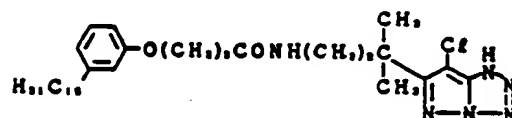
52



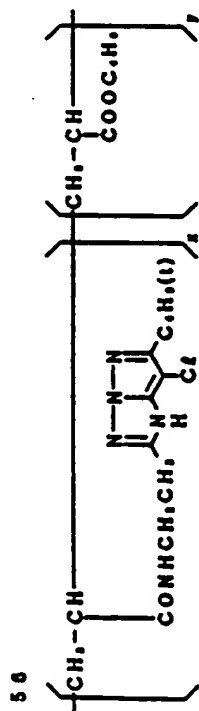
53



54



n : m = 50 : 50



n : m = 50 : 50

以上の本発明に係るマゼンタカブラーの代表的
具体例の他に、本発明に係るマゼンタカブラーの
具体例としては特開昭 61-9791号明細書の第 6 6
頁～ 122 頁に記載されている化合物の中で No. 1
～ 4, 6, 8～17, 19～24, 26～43,
45～59, 61～104, 106～121, 123～
162, 164～223 で示されるマゼンタカブラーを
挙げることができる。

以下空白

前記一般式〔M-1〕で表わされるマゼンタカブラー（以下、本発明のマゼンタカブラーという）はジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイアティ（Journal of the Chemical Society）、パーキン（Perkin）I（1977）、2047~2052、米国特許 3,725,067号、特開昭59-99437号、同58-42045号、同59-162548号、同59-171956号、同60-33552号、同60-43059号、同60-172962号及び同60-190779号等を参考にして当業者ならば容易に合成することができる。

本発明のマゼンタカブラーは通常ハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-3} モル~1モル、好ましくは 1×10^{-3} モル~ 8×10^{-1} モルの範囲で用いることができる。

また本発明のマゼンタカブラーは他の種類のマゼンタカブラーと併用することもできる。

本発明者等は、鋭意検討の結果、本発明の一般式〔M-1〕で表わされるマゼンタカブラーと共に、本発明の一般式〔I〕で表わされる化合物の少なくとも一つを併用した場合、本発明のマゼン

タカブラーから得られるマゼンタ色素顔料の光に対する安定性が飛躍的に向上する事を見出したのである。

以後、特に断わりのない限り本発明に係る前記一般式〔I〕で示される化合物は、本発明に係るマゼンタ色素顔料安定化剤と称する。

本発明に係るマゼンタカブラーと併せて用いられる本発明に係るマゼンタ色素顔料安定化剤はマゼンタ色素顔料の光による退色防止効果を有している。

一般式〔I〕で表わされる化合物について説明する。

一般式〔I〕において、 R_1 で表わされるアルキル基は炭素数1~24の直鎖または分岐鎖のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、i-ブチル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基、i-オクチル基、ベンジル基が好ましい）。

R_1 で表わされるシクロアルキル基は炭素数5~24のシクロアルキル基（例えばシクロベンチ

ル基、シクロヘキシル基等）が好ましい。

R_1 で表わされるアルケニル基は炭素数3~24のアルケニル基（例えばアリル基、2,4-ペンタジエニル基等）が好ましい。

R_1 で表わされるアリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

R_1 で表わされる複素環基としては例えばピリツル基、イミダゾリル基、チアゾリル基等が挙げられる。

R_1 で表わされるアシル基としては例えばアセチル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

R_1 で表わされる有機酸化水素基としては例えばビスクロ〔2,2,1〕ヘブチル基等が挙げられる。

R_1 で表わされるアルキルスルホニル基としては例えばドデシルスルホニル基、ヘキサデシルスルホニル基等が挙げられ、アリールスルホニル基としては例えばフェニルスルホニル基等が挙げられる。

R_1 で表わされるこれらの各基はさらに置換基

を有するものも含み、例えばアルキル基の置換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリール基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アミノ基、アリールアミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基等が挙げられ、アルキル基以外の R_1 で表わされる基の置換基としては、上記の置換基及びアルキル基が挙げられる。 R_1 として好ましいものはアルキル基である。

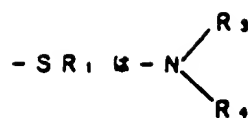
R_2 で表わされるベンゼン環に置換可能な基は代表的なものとして、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基（例えばアルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基等、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基（例えばアルキルカルバモイル基、アリールカル

バモイル基等)、ウレイド基(例えばアルキルウレイド基、アリールウレイド基等)、スルファモイル基(例えばアルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等)、アミノ基(置換アミノ基を含む)、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基等が挙げられるが、これらのうち R_2 として好ましいものはハロゲン原子、アルキル基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、スルホニルアミド基である。 R_2 で表わされる基はさらに置換基を有していてもよい。

n は0~4の整数を表わすが、好ましくは0~2である。

n が2以上のとき、 R_2 は同一であっても異なってもよく、 R_2 同士で環を形成してもよい。また R_2 は $-OR_1$ と結合して環を形成してもよい。

R_3 、 R_4 は、それぞれ水素原子または R_1 と同様な基をあらわす。ただし R_3 、 R_4 は同時に水素原子にはなりえない。



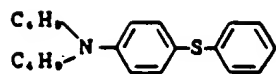
に対し、任意の位置にあ

ることができ、好ましくは、パラ位である。また、 R_3 、 R_4 で表わされる置換基のうち、好ましいものはアルキル基、アリール基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基である。

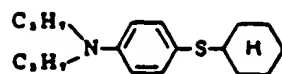
以下に一般式[I]で表わされる本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤の代表例を以下に示すがこれによつて限定されるものではない。

以下表白

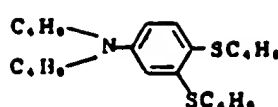
B-1



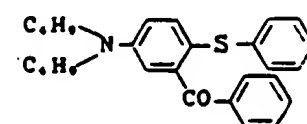
B-2



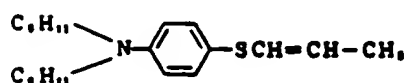
B-7



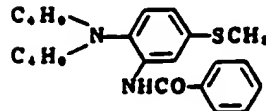
B-8



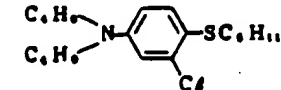
B-3



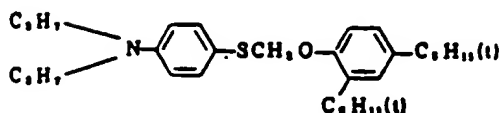
B-9



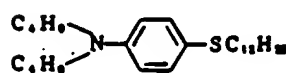
B-10



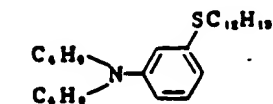
B-4



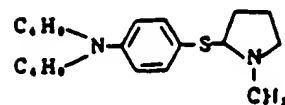
B-11



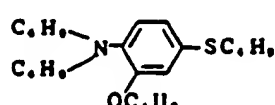
B-12



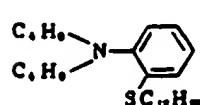
B-5



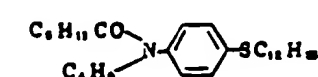
B-6



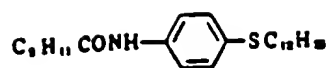
B-13



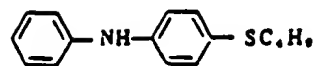
B-14



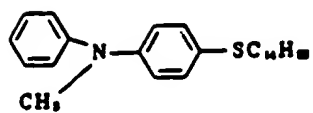
B-15



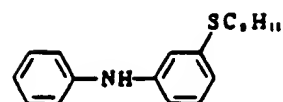
B-19



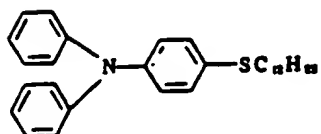
B-16



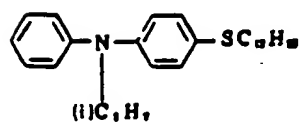
B-20



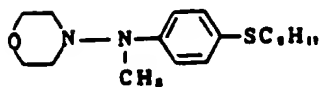
B-17



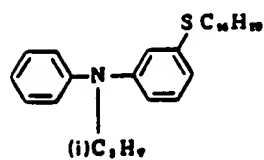
B-21



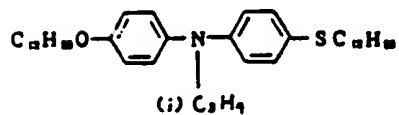
B-18



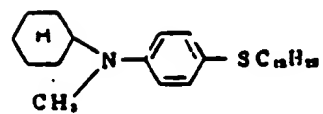
B-22



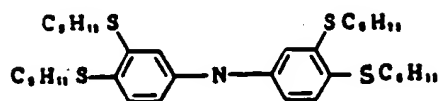
B-23



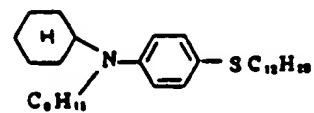
B-27



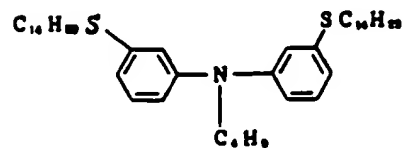
B-24



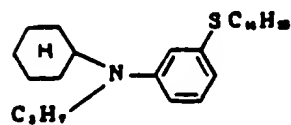
B-28



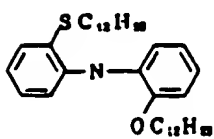
B-25



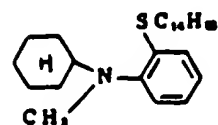
B-29



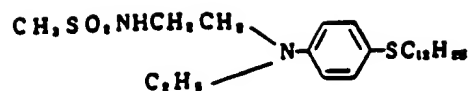
B-26



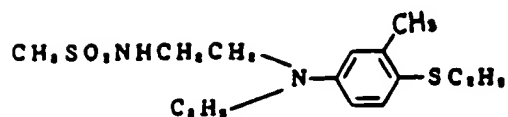
B-30



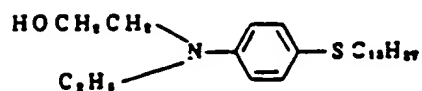
B-31



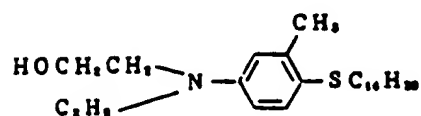
B-32



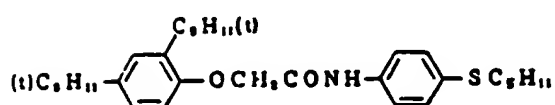
B-33



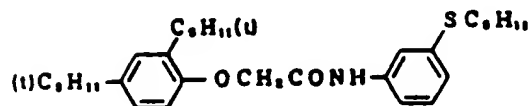
B-34



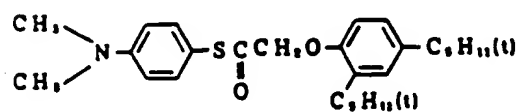
B-39



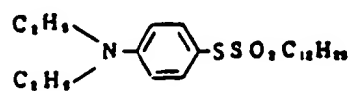
B-40



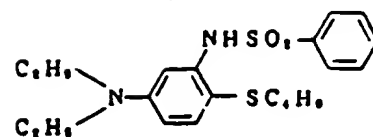
B-41



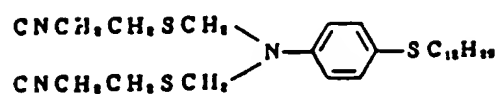
B-42



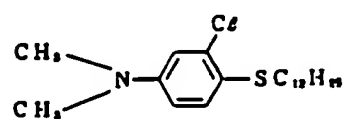
D-35



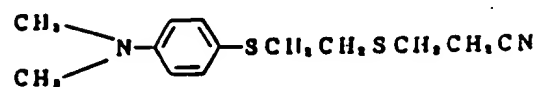
B-36



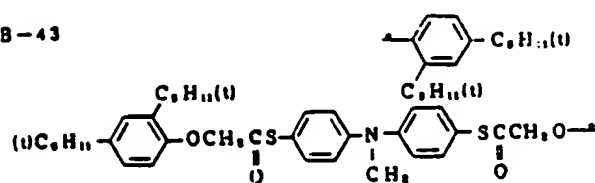
B-37



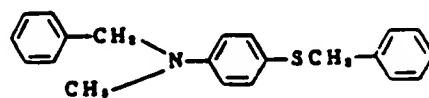
B-38



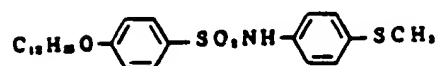
B-43



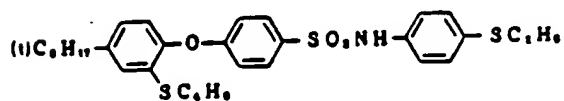
B-44



B-45



B-46



以下、例示化合物の代表的な合成例を示す。

合成例 1 (例示化合物 B-1 の合成)

p-ニトロフェニルチオベンゼン 23.1g を酢酸エチル溶液中 Pd/C で還元し、濾過後、酢酸エチルを減圧蒸留で除去し、ブタノール-水の 1:1 混合溶液 500cc と、重炭酸カリウム 30g を加えた。攪拌状態で、ブチルブロマイド 41.1g を 10 分間で添加し、さらに 6 時間運流した。反応液を水洗し、有機層を減圧蒸留した。残留はカラムクロマトグラフィーで行ない、無色結晶 13.1g を得た。

この物質を FD マススペクトル及び NMR で測定したところ目的物と同一のものであることが確認された。

合成例 2 (例示化合物 B-2 の合成)

p-ニトロドデシルチオベンゼン 32.3g を酢酸エチル溶液中 Pd/C で還元し、濾過後、酢酸エチルを減圧蒸留で除去し、ブタノール-水の 1:1 混合溶液 500cc と、重炭酸カリウム 30g を加えた。攪拌状態で、ブチルブロマイド 41.1g を

10 分間で添加し、さらに 6 時間運流した。反応液を水洗し、有機層を減圧蒸留した。残留は、カラムクロマトグラフィーで行ない無色油状物 19.2g を得た。

この物質を FD マススペクトル及び NMR で測定したところ、目的物と同一のものであることが確認された。

本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤の使用量は、本発明のマゼンタカプラーに対して 5 ~ 300 モル % が好ましく、より好ましくは 10 ~ 200 モル % である。

本発明のマゼンタカプラーと本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤は同一層中で用いられるのが好ましいが、該カプラーが存在する層に隣接する層中に該安定化剤を用いてもよい。

本発明のマゼンタカプラー、本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤等の疎水性化合物は、固体分散法、ラテックス分散法、水中油滴型乳化分散法等種々の方法を用いてハロゲン化銀写真感光材料へ添加することができる。例えば水中油滴型乳化分

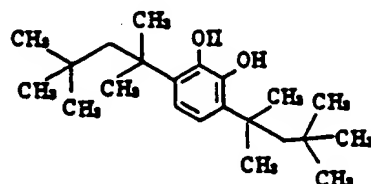
散法は、マゼンタカプラー等の疎水性添加物を通常、沸点約 150℃ 以上の高沸点有機溶媒に、必要に応じて低沸点、及び/または水溶性有機溶媒を併用して溶解し、ゼラチン水溶液などの親水性バインダー中に界面活性剤を用いて乳化分散した後、目的とする親水性コロイド層中に添加すればよい。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料においては、本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤の色に更に特開昭 61-188344 号明細書の第 106 ~ 120 頁に記載されているマゼンタ色素顔料安定化剤、即ち、同明細書の一様式 [X Ⅱ] で表わされるフェノール系化合物およびフェニルエーテル系化合物を併用することもできる。

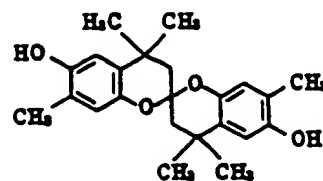
以下、本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤に併用して好ましいフェノール系化合物およびフェニルエーテル系化合物の具体例を示す。

以下に示す

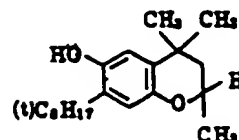
PH-1



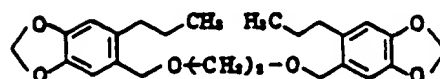
PH-2



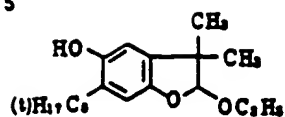
PH-3



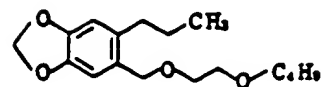
PH-4



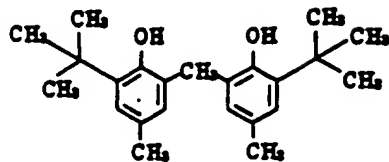
PH - 5



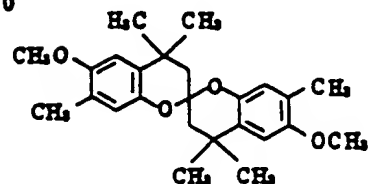
PH - 9



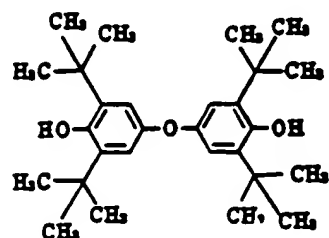
PH - 6



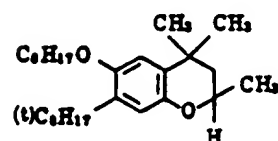
PH - 10



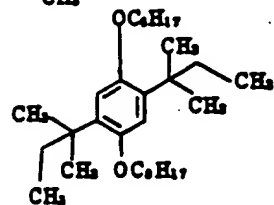
PH - 7



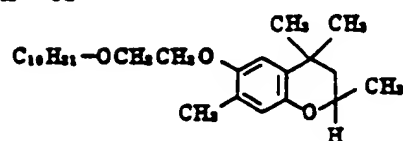
PH - 11



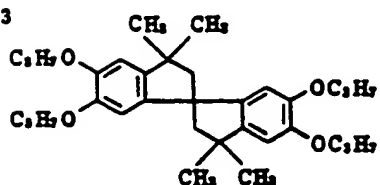
PH - 8



PH - 12



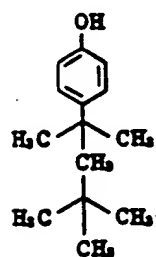
PH - 13



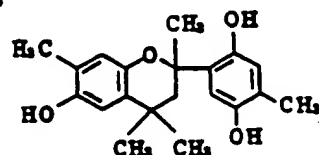
PH - 17



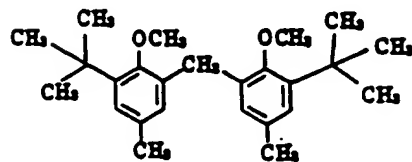
PH - 14



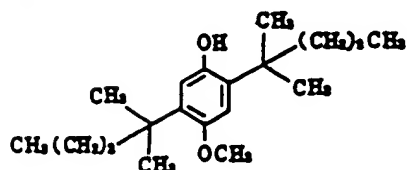
PH - 18



PH - 15



PH - 16



特開昭63-95449 (15)

このフェノール系化合物もしくはフェニルエーテル系化合物を併用する場合は、本発明のマゼンタ色素画像安定化剤に対して 200モル%以下が好ましく、より好ましくは 140モル%以下の量で使用するものである。

通常の前記フェノール系化合物及びフェニルエーテル系化合物を前記本発明のマゼンタ色素画像安定化剤と併用した場合は、併用による相乗効果が認められる場合もある。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、例えばカラーのネガ及びポジフィルム、ならびにカラー印画紙などに適用することができるが、とりわけ直接感用に供されるカラー印画紙に適用した場合に本発明の効果が有効に発揮される。

このカラー印画紙をはじめとする本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、単色用のものでも多色用のものでも良い。多色用ハロゲン化銀写真感光材料の場合には、減色法色再現を行うために、通常は写真用カプラーとして、マゼンタ、イエロー、及びシアンの各カプラーを含有するハロゲン化銀

乳剤層ならびに非感光性層が支持体上に適宜の厚さ及び層順で積層した構造を有しているが、減色法及び層順は重点性能、使用目的によって適宜変更しても良い。

イエローカプラーとしては、ベンゾイルアセトアニリド系及びピバロイルアセトアニリド系化合物などを用いることができる。その具体例は米国特許 2,875,057号、同 3,265,506号、同 3,408,194号、同 3,551,155号、同 3,582,322号、同 3,725,072号、同 3,891,445号、西独特許 1,547,868号、西独出願公開 2,219,917号、同 2,261,361号、同 2,414,006号、英特許 1,425,020号、特公昭51-10783号、特開昭47-26133号、同48-73147号、同51-102636号、同50-6341号、同50-123342号、同50-130442号、同51-21827号、同50-87650号、同52-82424号、同52-115219号などに記載されたものである。

シアンカプラーとしては、フェノール系化合物、ナフトール系化合物などを用いることができる。その具体例は、米国特許 2,369,929号、同 2,434

,272号、同 2,474,293号、同 2,521,908号、同 2,895,826号、同 3,034,892号、同 3,311,476号、同 3,458,315号、同 3,476,563号、同 3,583,971号、同 3,591,383号、同 3,767,411号、同 4,004,929号、西独特許出願 (O L S) 2,414,830号、同 2,454,329号、特開昭48-59838号、同51-28034号、同 48-5055号、同 51-148828号、同52-69624号、同52-90932号などに記載のものである。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤（以下本発明のハロゲン化銀乳剤という。）には、ハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、灰塩化銀、塩臭化銀、及び塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものを用いることが出来る。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、硫黄増感法、セレン増感法、還元増感法、貴金属増感法などにより化学増感される。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、写真業界において、増感色素として知られている色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感できる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、色カブリ防止剤、硬膜剤、可塑剤、ポリマーラテックス、紫外線吸収剤、ホルマリンスカベンジャー、媒染剤、現像促進剤、現像遅延剤、蛍光増白剤、マット剤、濡剤、帯電防止剤、界面活性剤等を任意に用いることができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、種々のカラー現像処理を行うことにより画像を形成することができる。

〔発明の具体的効果〕

本発明のマゼンタカプラーとマゼンタ色素画像安定化剤を含有するハロゲン化銀写真感光材料によれば、従来、特に光、熱、湿度に対し堅牢度が小さいマゼンタ色素画像の堅牢性を向上させ、具体的には、光に対する、減色、光、熱、湿度に対する未見色部のＹースティンの発生が良好に防止されるものである。

以下を以て説明する。

【発明の具体的実施例】

以下実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明の実施の態様がこれにより限定されるものではない。

実施例 1

ポリエチレンで両面ラミネートされた紙支持体上に、ゼラチン (15.0g/100c μ)、下記に示すマゼンタカブラー (1) (6.0g/100c μ) を 2、5-*tert*-オクチルヒドロキノン (0.8g/100c μ) と共にクアテルフタレート (5.0g/100c μ) に溶解し乳化分散した後、塩基化顔料乳剤 (臭化銀 80 モル%、塗布濃度 3.8g/100c μ) と混合し塗布、乾燥して試料 1 を得た。

上記試料 1 にマゼンタ色素顔料安定化剤として、比較化合物-1 をマゼンタカブラーと等モル添加した試料 2 を得た。

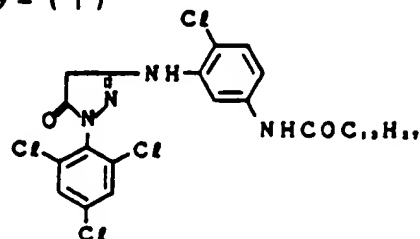
上記試料 1 に本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤 B-11 をカブラーと等モル添加して試料 3 を得た。

上記試料 1 のマゼンタカブラーを本発明のマゼンタカブラー例示 No. 9、20、46 (塗布濃

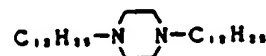
度 2.3g/100c μ) に、それぞれ代えた以外は同様にして試料 No. 4、7、10 を得た。

上記試料 4、7、10 において、それぞれ例示マゼンタ色素顔料安定化剤として比較化合物-1 をカブラーと等モル添加してそれぞれ試料 5、8、11 を得、さらに比較化合物-1 に代えて、本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤 B-11 をカブラーと等モル添加してそれぞれ試料 6、9、12 を得た。

比較カブラー (1)



比較化合物-1



以下全白

上記で得た試料を常法に従って光学顕微鏡を通して露光後、次の工程で処理を行った。

【処理工程】	処理温度	処理時間
発色現像	33℃	3分30秒
漂白定着	33℃	1分30秒
水洗	33℃	3分
乾燥	50~80℃	2分

各処理液の成分は以下の通りである。

【発色現像液】

ベンツルアルコール	12g
ジエチレングリコール	10g
炭酸カリウム	25g
臭化ナトリウム	0.6g
無水亜硫酸ナトリウム	2.0g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.5g
N-エチル-N-β-メタンスルホン アミドエチル-3-メチル-4- アミノアニリン硫酸塩	4.5g
水を加えて1ℓとし、NaOHにより pH10.2 に調整。	

【漂白定着液】

チオ硫酸アンモニウム	120g
メタ亜硫酸ナトリウム	15g
無水亜硫酸ナトリウム	3g
EDTA第2鉄アンモニウム塩	85g
水を加えて1ℓとし、pHを6.7~6.8に調整。	

上記で処理された試料 1~10 を温度計 (小西六写真工業株式会社製 KD-7R 型) を用いて温度を以下の条件で測定した。

上記各処理液試料をキセノンフェードメーターに 14 日間照射し、色素顔料の耐光性と未発色部の Y-ステインを調べる一方、各試料を 60℃、80% RH の高温、高湿の雰囲気下に 14 日間放置し、色素顔料の耐湿性と未発色部の Y-ステインを調べた、得られた結果を第 1 表に示す。

但し、色素顔料の耐光性、耐湿性の各項目の界面は以下の通りである。

【残存率】

初濃度 1.0 に対する耐光、耐湿試験後の色素残留パーセント。

〔YS〕

耐光、耐熱試験後のＹーステインの濃度から、
耐光、耐熱試験前のＹーステインの濃度を差し引
いた値。

第 1 表

試料番号	カブラー	色素顔料 安定化剤	耐 光 性		耐 熱 性	
			残存率	YS	残存率	YS
1 (比 較)	比較カブラー (1)	—	35%	0.60	88%	0.53
2 (比 較)	比較カブラー (1)	比較化合物 — 1	37	0.59	89	0.56
3 (比 較)	比較カブラー (1)	B-11	45	0.54	94	0.52
4 (比 較)	9	—	22	0.06	100	0.07
5 (比 較)	9	比較化合物 — 1	60	0.11	102	0.08
6 (本発明)	9	B-11	73	0.05	101	0.06
7 (比 較)	20	—	30	0.06	102	0.06
8 (比 較)	20	比較化合物 — 1	69	0.07	100	0.07
9 (本発明)	20	B-11	77	0.05	98	0.07
10 (比 較)	46	—	15	0.06	100	0.09
11 (比 較)	46	比較化合物 — 1	54	0.11	97	0.10
12 (本発明)	46	B-11	70	0.07	99	0.08

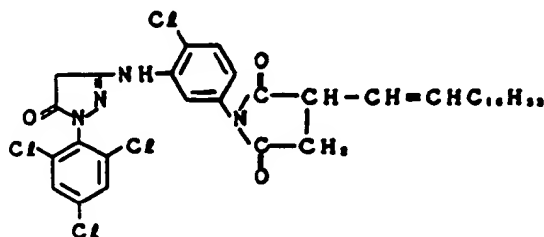
第 1 表から明らかなように、本発明のカブラー
を使用して作製された試料 4, 7, 10 は従来の
4 当量型の 3-アニリノ-5-ピラゾロン型カブ
ラーを使用して作成された試料 1 に比べ、耐光、
耐熱試験でＹーステインが極めて発生しにくいこ
とがわかるが、光により容易に褪色してしまうこ
とがわかる。試料 5, 8, 11 は、本発明のカブ
ラーに比較化合物-1 を併用して作製された試料
であるが、これにより確かに光による色素顔料の
褪色は改良されるが耐光試験でのＹーステインを
改良することはできない。

一方、本発明のカブラーと色素顔料安定化剤を
用いて作製された試料 6, 9, 12 では、光、熱、
湿度に対する耐性試験で色素顔料の褪色が小さく、
また未発色部のＹーステインもほとんど発生しな
いことがわかる。これは従来の 4 当量型の 3-ア
ニリノ-5-ピラゾロン型カブラーと比較または
本発明の色素顔料安定化剤とのいずれの組み合わせ
(試料 2, 3) でも出来なかったことである。

実施例 2

カブラーとマゼンタ色素顔料安定化剤を第 2 表
に示す組み合わせで、実施例 1 と全く同じように
塩布し、試料 13 ~ 28 を作製した。試料 13 ~
28 を実施例 1 に記載された方法で処理した。更
にこれらの試料を実施例 1 と同様に耐光性試験を
施して第 2 表に示す結果を得た。

比較カブラー (2)



以下略

第 2 表

試料番号	カブラー	色素顔料 安定化剤	耐 光 性	
			残存率	YS
13 (比 較)	比較カブラー (2)	B-11	49	0.54
14 (比 較)	比較カブラー (2)	B-13	46	0.53
15 (比 較)	比較カブラー (2)	PH-8	60	0.55
16 (比 較)	比較カブラー (2)	PH-10	61	0.61
17 (比 較)	18	PH-8	54	0.13
18 (比 較)	18	PH-10	56	0.14
19 (比 較)	29	PH-8	62	0.16
20 (比 較)	29	PH-10	63	0.15
21 (本発明)	18	B-1	73	0.06
22 (本発明)	18	B-11	74	0.06
23 (本発明)	29	B-11	73	0.05
24 (本発明)	29	B-13	68	0.07
25 (本発明)	29	B-14	70	0.07
26 (本発明)	29	B-11	78	0.08
		PH-8		
27 (本発明)	29	B-11	81	0.10
		PH-10		
28 (本発明)	29	B-11	82	0.10
		PH-13		

(第2表において、試料26、27および28にはモル比でB-11とPH化合物を2:1の割合で用い、色素面黄変安定化剤の量は他の試料に用いた色素面黄変安定化剤と同じモル数である。)

第2表から明らかなように、従来から用いられている、4当量型の3-アニリノ-5-ピラソロン型カプラーに本発明のマゼンタ色素面黄変安定化剤を併用した場合(試料13、14)及び本発明のカプラーに従来よく用いられているマゼンタ色素面黄変安定化剤を併用した場合(試料17、18、19、20)では、耐光試験での褪色、未見色部のY-ス테인を改良することはできず、本発明のカプラーと本発明のマゼンタ色素面黄変安定化剤を併用することによりはじめて前記した改良項目をすべてを達成できることがわかる。

また、本発明のカプラーに本発明の色素面黄変安定化剤及び従来の色素面黄変安定化剤を併用した場合(試料26、27、28)では、耐光試験でのY-ス테인は若干増加するが保存率においては併用による相乗効果が明らかに認められる。

第3層：酸溶性ハロゲン化銀乳剤層

前記マゼンタカプラー例示No.25を3.5g/100 μ 、酸溶性塩化銀乳剤(臭化銀80モル%含有)を量に換算して2.5g/100 μ 、ジブチルフタレート3.0g/100 μ 、及びゼラチンを12.0g/100 μ となる様に塗設した。

第4層：中間層

紫外線吸収剤の2-(2-ヒドロキシ-3-sec-ブチル-5-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾールを2.5g/100 μ 、ジブチルフタレートを3.0g/100 μ 、2,5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン0.5g/100 μ 及びゼラチン12.0g/100 μ となる様に塗設した。

第5層：非感光性ハロゲン化銀乳剤層

シアンカプラーとして2-[α -(2,4-ジ-tert-ペンチルフェノキシ)ブタンアミド]-4,6-ジクロロ-5-エチルフェノールを4.2g/100 μ 、非感光性塩化銀乳剤(臭化銀80モル%含有)を量に換算して3.0g/100 μ 、トリクレフルフォスフェートを3.5g/100 μ 及びゼラチ

実施例3

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体上に、下記の各層を支持体面から順次塗設し、多色用ハロゲン化銀写真感光材料を作成し、試料29を得た。

第1層：青感性ハロゲン化銀乳剤層

イエローカプラーとして α -ピバロイル- α -(2,4-ジオキソ-1-ベンチルイミダゾリジ-3-イル)-2-クロロ-5-[7-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチルアミド]アセトアニリドを0.8g/100 μ 、青感性塩化銀乳剤(臭化銀85モル%含有)を量に換算して3.2g/100 μ 、ジブチルフタレートを3.5g/100 μ 、及びゼラチンを13.5g/100 μ の塗布付量となる様に塗設した。

第2層：中間層

2,5-ジ-tert-ブチルハイドロキノンを0.5g/100 μ 、ジブチルフタレートを0.5g/100 μ 及びゼラチンを9.0g/100 μ となる様に塗設した。

ンを11.5g/100 μ となる様に塗設した。

第6層：中間層

第4層と同じ。

第7層：保護層

ゼラチンを8.0g/100 μ となる様に塗設した。
上記試料29において、第3層に本発明のマゼンタ色素面黄変安定化剤を第3表に示すような割合で添加し、重層試料30~38を作成し、実施例1と同様に露光し、処理した後、耐光試験(キセノンフェードメータに20日間照射した)を行った。結果を併せて第3表に示した。

以下省略

第 3 表

試料番号	色素画像安定化剤	添加量 モル%/カラー	マゼンタ色素 画像耐光残存率
29 (比較)	-	-	21%
30 (本発明)	B-1	50	50
31 (本発明)	B-1	100	65
32 (本発明)	B-1	150	80
33 (本発明)	B-11	50	52
34 (本発明)	B-11	100	68
35 (本発明)	B-11	150	82
36 (本発明)	B-14	50	48
37 (本発明)	B-14	100	62
38 (本発明)	B-14	150	76

以下空白

この結果から、本発明の色素画像安定化剤は、本発明のマゼンタカラーの色素画像安定化に有効であり、その結果は添加量を増す程大きくなる。さらに、本発明の試料ではマゼンタ色素の褪色が極めて小さく、全体のカラー写真感光材料としてのイエロー、シアンのカラーとでカラーバランスが良く、色再現性の極めて良好なものであることがわかる。

また、試料31における本発明の色素画像安定剤B-1をB-3、B-10、B-17、B-31、B-37、B-39、B-44、B-45にそれぞれ置きかえて同様に試験した結果、いずれの試料もマゼンタ色素の褪色が極めて小さく全体のカラー写真材料としてのカラーバランスが良く、色再現性が良好であり、本発明の色素画像安定剤が有効に作用していることがわかった。

特許出願人 小西六写真工業株式会社

代 理 人 弁 理 士 市 之 屋 宮 夫
〒100 東京都千代田区千代田 1-1-1 市之屋ビル 3F